



ESTUDO COMPARATIVO DE DOIS MÉTODOS DE ANÁLISE DE CRISTALINIDADE, RAIOS-X E DSC, USANDO O POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) INJETADO, IRRADIADOS POR RADIAÇÃO GAMA

Luana S. de Lima¹, Paloma A. Nascimento², Hélio F. R. Ferreto^{3*}, Duclerc F. Parra³ e Ademar B. Lugão³

¹Faculdade de Tecnologia de São Paulo; ²Faculdade Oswaldo Cruz

³Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente, Av Professor Lineu Prestes, 2242, 05508-900, São Paulo, Brasil, hferreto@ipen.br

Resumo: O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero de cadeias lineares com muitas e ramificações. O PEBD injetado foi irradiado por uma fonte de ⁶⁰Co com 2000 kCi de atividade, na presença de ar, em doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy e taxas de dose de cerca de 5 kGy.h⁻¹ em temperatura ambiente. Após a irradiação, foi necessário submeter às amostras a um tratamento térmico em uma estufa por 60 min a 100 °C para a recombinação e aniquilação dos radicais residuais. As amostras injetadas e irradiadas foram caracterizadas para identificar os efeitos de degradação térmica, cisão e reticulação. Verificou-se uma degradação térmica da resina ao passar pelo processo de modelagem por injeção e irradiação. No processo de radiação tem-se alterações na cristalização e assim é possível comparar os métodos para obter-se a percentagem de cristalização do PEBD, por DSC e Raios X.

Palavras-chave: polietileno, PEBD, cristalinidade, radiação gama.

COMPARATIVE STUDY OF TWO METHODS OF ANALYSIS CRYSTALLINITY, X-RAY AND DSC, USING A LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE) INJECTED, IRRADIATED BY GAMMA RADIATION

Abstract: The low density polyethylene (LDPE) is a polymer chain with many chain branching. In this work, the LDPE was irradiated in ⁶⁰Co gamma source with 2000 kCi of activity, in presence of air, with doses of 5, 10, 20, 50 or 100 kGy, at about 5 kGy.h⁻¹ dose rate, at room temperature. After irradiation, the samples were heated for 60 min at 100 °C to promote recombination and annihilation of residual radicals. LDPE injected and irradiated samples were characterized to identity the effects of terminal degradation, scission and crosslinking occurred in each dose. In the radiation process has changes in the crystallization and thus it is possible to compare the methods to obtain the percentage of crystallization of PEBD by DSC and X-ray.

Keywords: polyethylene, LDPE, gamma radiation.

Introdução

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, tipos diferentes polímeros podem ser produzidos, sendo os mais comuns, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno de baixa densidade (PEBD) [1,2,3,4 e 5]. O polietileno é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de prensagem, moldagem por injeção e por sopro. O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um termoplástico muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade [4]. As resinas de PEBD devido ao seu processo de produção por alta pressão via iniciador líquido ou oxigênio, possuem Estrutura Molecular composta de grande número de ramificações de cadeias longas. [6].

O desenvolvimento das técnicas nucleares que se seguiu após a segunda guerra mundial veio renovar as aplicações dos materiais poliméricos. O conhecimento da interação da radiação com a

matéria permitiu a modificação desses materiais com vantagens em relação à manipulação química tradicional [7]. A radiação gama apresenta uma alta penetração nos materiais poliméricos provocando o aparecimento de radicais livres. Esses radicais podem recombinar entre si, com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre cadeias poliméricas [8, 9]. As duas reações que causam as maiores alterações nas propriedades de um polímero são: a cisão e a reticulação [10].

Materiais e Experimental

Polietileno de baixa densidade (PEBD)

Polietileno de baixa densidade, produzido à base do monômero 1-hexeno a baixa pressão e com catalizador Z. Natta. Trata-se de um polímero com ramificações curtas de butila (CH₃), sendo uma ramificação butila para 1000 átomos de carbono (CH₃ / 1000C) que foi fornecido pela BRASKEM. Polímero de grão esférico com as especificações apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações do PEBD fornecido pela BRASKEM.

Propriedade de Controle	Método ASTM	Valores
Índice de Fluidez (190 °C, 2,160 kg)	D-1238	0,33 g.10min ⁻¹
Densidade	D-1505	0,923 g.cm ⁻³

Procedimento da preparação das amostras

Prepararam-se na Injetora, DEMAG ergo tech pro 35-115, corpos de provas do PEBD utilizando moldes de gravatas, no laboratório de processos de materiais poliméricos (Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia – Poli-USP), seguindo as especificações descritas na Tabela 2. As amostras serão denominadas como PEBD_i (i indicando a injeção).

Tabela 2 - Especificações do processo de injeção das amostras.

Especificações	Dados
Perfil de temperatura (°C)	190 a 210
Pressão de injeção 1 (bar)	120 (pressão para preencher o molde)
Pressão de injeção 2 (bar)	100 (manter o material no molde)
Velocidade (milímetro/segundo)	60
Contra pressão (bar)	30
Tempo de resfriamento (s)	15
Temperatura do molde (°C)	35

Preparação do material para irradiação e o tratamento pós-irradiação

O PEBD_i é colocado em sacos de nylon em presença de ar atmosférico. Em seguida foram encaminhados para Empresa Brasileira de Radiação (CBE/Embrarad) para irradiação em uma fonte de ⁶⁰Co com 2000 kCi de atividade com doses especificadas de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy e taxa de dose de 5 kGy.h⁻¹ à temperatura ambiente. Após a irradiação, as amostras foram submetidas a tratamento térmico em uma estufa por 60 min. a temperatura de 100 °C para a recombinação e aniquilação dos radicais residuais.

Análises por Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Com esta técnica foram determinados o percentual de cristalinidade, temperatura de fusão e temperatura de cristalização, referentes às amostras de PEBD_i [11].

Calcula-se o grau de cristalinidade em comparação ao polímero 100 % cristalino, pela Eq. 1:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f \times 100}{\Delta H_0} \quad (1)$$

na qual ΔH_f é a variação de entalpia da amostra e ΔH_0 é a variação de entalpia de fusão do polietileno 100 % cristalino assumido como 279 J. g⁻¹ [12].

A análise foi feita utilizando-se aproximadamente 10 mg de PEBD_i em uma cápsula fechada de alumínio, empregando uma programação de temperatura de 25 a 180 °C com taxa de 10 °C.min⁻¹, mantendo-se a 180 °C por 5 min, em seguida resfriamento até 25 °C a taxa de 50 °C.min⁻¹, e posterior reaquecimento seguido de resfriamento nas mesmas condições conforme a norma ASTM D3418-08 [13]. As análises foram realizadas em um equipamento da Mettler Toledo DSC 822 localizado no Laboratório de Síntese e Caracterização de Polímeros no CQMA-IPEN.

Difração de Raios X (DRX)

Na análise de DRX os feixes incidem na amostra com ângulo θ e são refletidos com ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência como é apresentado na Fig. 1. Os planos formados pelos átomos da amostra são paralelos entre si e estão separados por uma distância interplanar d constante [14].

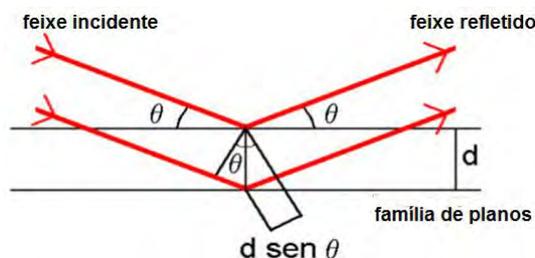


Figura 1 - Representação esquemática do fenômeno de difração [14].

O cálculo da porcentagem de cristalinidade ($W(\%)$) utiliza a Eq. (2) por meio da integração dos picos cristalinos e banda amorfa na faixa de ângulos 2θ de 15° a 25°.

$$W(\%) = \frac{(\text{área dos picos cristalinos})}{(\text{Área de todo o espectro})} \times 100 \quad (2)$$

As análises foram realizadas em um aparelho de Difração de Raios X (DRX), marca Rigaku, modelo Miniflex II com tubo de raios x $\text{CuK}\alpha$ (30 Kv/15 mA) e varredura entre os ângulos 2θ de 5° a 80°, localizado no Laboratório de Controle Analítico de Processo no CQMA-IPEN. Utilizou-se PEBD_i com aproximadamente 20 mm de comprimento, 20 mm de largura e 3 mm de espessura.

Resultados e Discussão

Ao comparar a cristalinidade da resina de PEBD com o PEBD_i não irradiado confirma-se a degradação do material injetado pois diminui o grau de cristalinidade do PEBD_i (Tabela 3).

Apresentam-se na Tabela 3 os efeitos da degradação oxidativa e os efeitos da radiação no material injetado. Comparado o PEBD_i não irradiado com o PEBD_i irradiado à medida que se aumenta a dose de radiação há uma pequena variação no grau de cristalinidade, na entalpia e na temperatura de fusão, quando se compara com a resina temos variações significativas.

Tabela 3 - Valores de temperatura de fusão, entalpia de fusão e cristalinidade obtidos por (DSC).

Doses (kGy)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PEBD _i 0	114,2	171,0	38,8
PEBD _i 5	115,5	142,6	51,1
PEBD _i 10	116,1	129,8	46,2
PEBD _i 20	115,8	141,2	50,6
PEBD _i 50	114,5	142,8	51,2
PEBD _i 100	114,7	122,9	44,1

As curvas de Difração de Raios X apresentam a contribuição de duas fases, cristalina e amorfa. Para o cálculo da fração cristalina dividiu-se a área dos picos pela soma das áreas correspondentes ao espalhamento amorfo e cristalino. Determinou-se o ajuste das curvas gaussianas geradas à base dos picos de difração, de forma a estimar o espalhamento amorfo e cristalino. Estes ajustes foram realizados no software Origin 8.0[®], como apresentado na Fig. 2, para todas as doses de radiação [15].

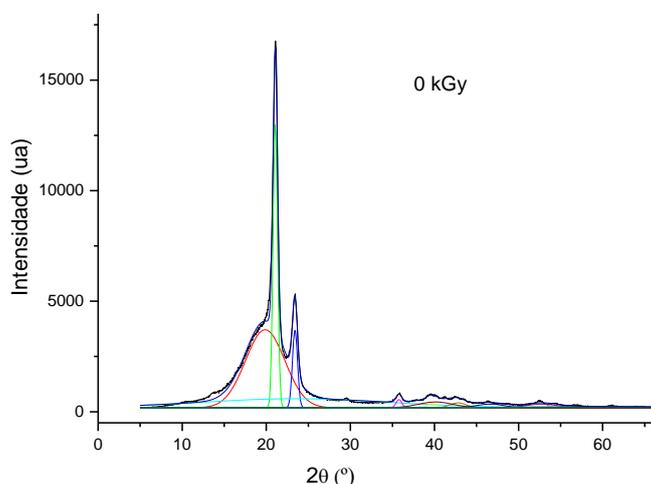


Figura 2 - Ensaio controle do PEBDi não irradiado na análise de DRX.

Análise de DRX tem como base de seus cálculos as difrações dos raios x que colidem com os cristais. Considerando-se que a amostra não possui os cristais uniformemente distribuídos e, dependendo da região que o feixe passe irá identificar quantidades diferentes de cristais.

O valor do grau de cristalização pela técnica DRX é apresentado na Fig. 3 por três análises para cada dose de radiação. Ao comparar o grau de cristalinidade por meio das duas técnicas, DRX e DSC, os valores da cristalinidade obtido pela técnica DSC estão dentro do proposto para cristalinidade DRX. Observa-se que o efeito da irradiação provoca a elevação no valor da cristalinidade, em comparação o material polimérico sem dose [16 e 17].

As modificações no PEBDi por radiação gama são apresentadas pela técnica de DRX como alguns valores da cristalinidade mais acentuado em relação aos valores da técnica de DSC. Supõe-se que essa diferença tenha acontecido no processo de injeção do corpo de prova, onde a peça moldada resfria-se primeiro a superfície e em seguida o seu interior. Após a irradiação observa-se na superfície uma maior orientação nos cristais em relação ao interior do corpo de prova, comparado com os valores da análise de DSC, que utiliza como base de cálculo a variação das entalpias. As análises obtiveram valores dentro da margem de erro aceitável.

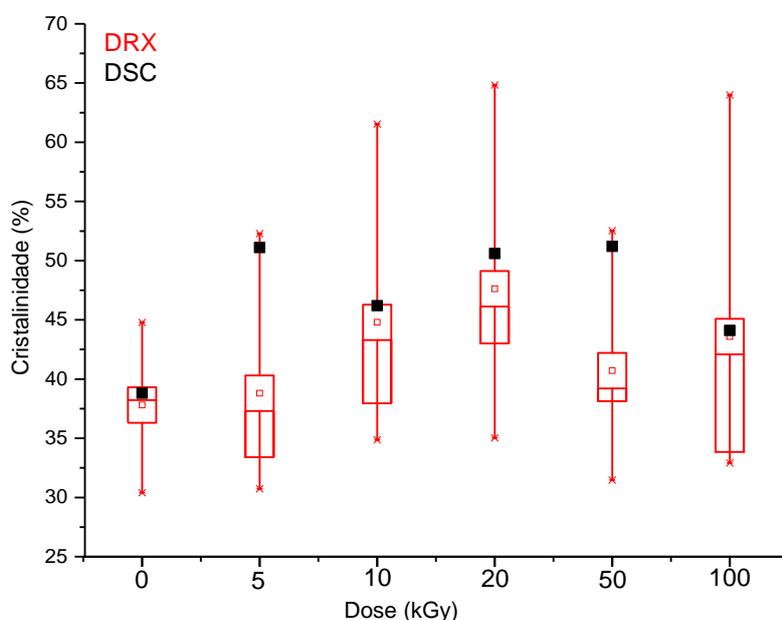


Figura 3 - Porcentagem de cristalinidade por DRX e DSC do PEBDi não irradiado e irradiado com diferentes doses.

Conclusões

Os efeitos da irradiação como cisão e reticulação citados na literatura foram comprovados experimentalmente. Esses resultados indicaram que houve mudanças nas propriedades desse material para todas as doses de irradiação.

Nas análises de cristalinidade por DRX e DSC observam-se variações no grau de cristalinidade maior para o método por DRX, em relação ao obtidos por DSC ainda assim então dentro desta faixa, temos assim resultado com valores compatíveis entre sim.

Agradecimentos

Agradecemos a CBE / Embrarad - Empresa Brasileira de Radiações e Dra. Ticiane Sanches Valera e Kleber Vacciola, Departamento de Engenharia de Materiais e Metalurgia – Poli-USP.

Referências Bibliográficas

1. S. V. CANEVAROLO, *Ciência dos polímeros. Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber ,São Paulo, S.P., 2002.
2. W. MICHAELI, H. GREIF, H. KAUFMANN, F. J. VOSSEBURGER, *Tecnologia dos plásticos*. São Paulo, Edgard Blucher Ltda, São Paulo S.P., 2010.
3. E. F. LUCAS, B. G. SOARES, E. E. C. MONTEIRO, *Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica*. Editora e-papers Serviços Editoriais Ltda Rio de Janeiro, R.J., 2001.
4. F. M. B. COUTINHO, I. L. MELLO, L. C. SANTA MARIA, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003, Vol. 13, 1-13.
5. J. HARADA, *Moldes para injeção de termoplásticos projetos e princípios básicos*, Artilber, São Paulo, S.P, 2004.
6. A. C. QUENTAL, L. S. HANAMOTO, M. I. FELISBERTI, *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 2005, Vol.15, 281-288.
7. FERREIRA L. M., Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências, Lisboa, 1994. -.
8. D. W. CLEGG, A. A. COLLYER, *Irradiation Effects on Polymers*. New York, N.Y. Ed, 1991.
9. A. CHAPIRO, *Radiation chemistry of polymeric systems*. Mark, H. and Marvell, C. S. (Eds) New York, N.Y., 1962.
10. W. E. SKIENS. *Radiat. Phys. Chem*, 1980, Vol.15, 47-57,.
11. N. J. HOBOKEN, *Characterization and Analysis of Polymers*. A John Wiley, INC, Publication- Willy - Interscience, 2008.
12. D. O. HUMMEL, *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*. 3rd ed., Vol.1, 1996.
13. ASTM D3418-08 - Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.
14. A. F. PADILHA, *Materiais de engenharia microestrutura e propriedades*. MCT Produções Gráficas, Curitiba P.R, 2000.
15. N. S. MURTHY; H. MINOR. *Polymer Papers*, 1990, Vol.31, 996-1002,
16. H. F. R. FERRETO, A. C. F. OLIVEIRA, L. F. C. P LIMA, D. F. PARRA; A. B. LUGÃO. The Polymer Processing Society, Banff, Canada. *Proceedings of the polymer*, 2010.
17. H. F. R. FERRETO, A. C. F. OLIVEIRA, L. F. C. P LIMA, D. F. PARRA; A. B. LUGÃO. *International Meeting Radiation Processing – IMRP*. 2011, Montreal, Canada.